



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C04B 38/00	AI	(11) 国際公開番号 WO 94/27929 (43) 国際公開日 1994年12月8日(08.12.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00803 (22) 国際出願日 1994年5月19日(19. 05. 94) (30) 優先権データ 特願平 5/118711 1993年5月20日(20. 05. 93) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 竹内久雄(TAKEUCHI, Hisao)(JP/JP) 中畑成二(NAKAHATA, Seiji)(JP/JP) 松浦貴宏(MATSUURA, Takahiro)(JP/JP) 河合千尋(KAWAI, Chihiro)(JP/JP) 〒664 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 深見久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.) 〒530 大阪府大阪市北区南森町2丁目1番29号 住友銀行南森町ビル Osaka, (JP) (81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書 補正書	
(54) Title : POROUS CERAMIC AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME (54) 発明の名称 セラミックス多孔体およびその製造方法 (57) Abstract A porous ceramic combining a high porosity with a high strength and serving as a catalyst support or a filter for removing foreign matter from fluid. A porous ceramic having a porosity of 30 % or above comprises mainly columnar ceramic particles having an aspect ratio of 3 or above. In particular, a porous silicon nitride ceramic comprises mainly Si ₃ N ₄ wherein prismatic β-Si ₃ N ₄ particles amount to at least 60 % of the total amount of silicon nitride particles and further contains at least one compound of a rare earth element in an amount of 1-20 vol.% in terms of the oxide of the rare earth element. The silicon nitride ceramic may further contain at least one compound of a group IIa, group IIb or transition metal element in an amount of at most 5 vol.% in terms of the oxide of the element. The porous silicon nitride ceramic is produced by heat-treating a molding of a powdery mixture comprising powdery silicon nitride and a powdery rare earth compound at 1,500 °C or above in a nitrogen-containing atmosphere.		

流体中の異物除去のためのフィルタまたは触媒担体の材料として、高い気孔率と高い強度とを兼ね備えたセラミックス多孔体を提供する。気孔率が30%以上のセラミックス多孔体において、アスペクト比が3以上の柱状セラミックス粒子を主成分とする。特に Si_3N_4 を主成分とするセラミックス多孔体は、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上であり、希土類元素の化合物を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下含む窒化ケイ素質セラミックス多孔体である。窒化ケイ素質セラミックス多孔体は、さらに周期律表IIa族、IIb族および遷移金属の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下含んでもよい。窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を添加した混合粉末の成形体を窒素含有雰囲気中で1500℃以上の温度で熱処理し、窒化ケイ素質セラミックス多孔体を作製する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LJ	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム

明細書

セラミックス多孔体およびその製造方法

技術分野

この発明は、一般的には流体中の異物除去のためのフィルタ材料あるいは触媒担体として有用なセラミックス多孔体に関し、より特定のには窒化ケイ素質セラミックス多孔体およびその製造方法に関するものである。

背景技術

フィルタ材料あるいは触媒担体に用いられる多孔体としては、樹脂、金属またはセラミックスなどの多くの材料からなるものが知られている。これらの中で、セラミックス材料からなるフィルタまたは触媒担体は、他の材料では対応不可能な高温あるいは腐食性の強い環境下で用いられることが多い。アルミナ (Al_2O_3) などの酸化物セラミックスからなるフィルタまたは触媒担体は、既に実用化されている。

これに対して、非酸化物セラミックスからなる多孔体に関しては、実用化された例は少ないが、特開昭 63-291882 号公報には、熱処理によって作製された窒化ケイ素基あるいは炭化ケイ素基の多孔体が開示されている。また、特開平 1-188479 号公報には、比較的粗粒のケイ素粉末と窒化ケイ素粉末の混合粉末を成形した後、窒化することによって固体ターゲットとしての多孔体を製造する方法が開示されている。

上述のように、樹脂または金属からなる多孔体は、高温または腐食性雰囲気のもとでの使用は困難である。たとえば、高温排気ガス中での異物除去のためのフィルタ、あるいは有害物質の分解触媒の担体には、セラミックス製の多孔体を使用することが必要不可欠である。

セラミックス製多孔体としては、アルミナ製のものが実用化されている。アルミナからなる多孔体においては、気孔径、気孔率や曲げ強度は多種多様なものが存在するが、気孔率が35～40%、平均細孔径が25～130 μm の場合には、曲げ強度が20～35 MPaであり、多孔体としての強度が用途によっては十分ではなかった。

また、上述の特開昭63-291882号公報に開示されている窒化ケイ素基の多孔体においては、気孔率が30%未満であり、流体の透過性が十分でない。一般に、セラミックスの強度は気孔率の増加に従って低下する傾向があり、気孔率と強度を両立させることは極めて困難であった。

そこで、この発明は上述の問題点を解決するためになされたものであり、気孔率が高く、かつ強度の高いセラミックス多孔体を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、上述の課題について鋭意検討した結果、窒化ケイ素 (Si_3N_4) 粉末と所定の添加物粉末の混合粉末の成形体を高温で熱処理することにより、柱状の β - Si_3N_4 (β 型窒化ケイ素) 結晶粒子を主成分とし、気

孔率が高い場合にも高い強度を維持することが可能な窒化ケイ素質セラミックス多孔体を作製することができることを見出した。

すなわち、一般的には、この発明に従ったセラミックス多孔体は、気孔率が30%以上のセラミックス多孔体において、アスペクト比が3以上の柱状セラミックス粒子を主成分とすることを特徴とするものである。特定的には平均細孔径が0.05 μm 以上12 μm 以下の多孔体である。さらに、その結晶粒は六角柱状の形態を有するのが好ましい。

また、より特定的には、この発明に従ったセラミックス多孔体は、窒化ケイ素を主成分とするもので、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上、好ましくは90%以上であり、希土類元素の化合物を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下含み、気孔率が30%以上の窒化ケイ素質セラミックス多孔体である。

上記の窒化ケイ素質セラミックス多孔体は、周期律表 I I a 族、I I I b 族元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下含んでもよい。また、この発明の窒化ケイ素質セラミックス多孔体は、常温における曲げ強度が80 MPa以上、温度1000°Cにおける曲げ強度が50 MPa以上であるのが好ましい。

さらに、要約すれば、この発明に従った窒化ケイ素質セ

ラミックス多孔体の製造方法は以下の工程を備える。

a. 窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下添加して、あるいはさらに周期律表ⅠⅠa族、ⅠⅠⅠb族元素および遷移金属元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下添加して混合粉末を準備する工程。

b. 上記混合粉末から成形体を作製する工程。

c. 成形体を窒素含有雰囲気中で1500℃以上2100℃以下の温度で熱処理する工程。

この発明において、希土類元素の化合物は、熱処理中に、原料の窒化ケイ素(Si_3N_4)粉末の表面に存在する SiO_2 と反応して液相を生成し、 Si_3N_4 を固溶して柱状の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子を析出させる働きをする。また、希土類元素の化合物は、熱処理後には、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粒子の外に粒界相として存在し、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ を繋いで強度を維持する働きをする。なお、希土類元素とは、Sc、Yおよびランタノイド系元素をいう。希土類元素の化合物の添加率としては、酸化物換算で1~20体積%の範囲が適しており、2~10体積%とするのがさらに望ましい。粒界相の形態としては、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 等のシリケート、 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ 等の酸窒化物がある。希土類元素の化合物の添加量が1体積%未満の場合には、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 結晶粒子の柱状化が十分ではなく、20体積%

を超える場合には、高温における耐酸化性や強度が低下するほか、希土類元素が一般に高価であることから製造コストの上昇に繋がるという問題がある。

また、周期律表 I I a 族、I I I b 族元素および遷移金属元素の化合物は、通常、焼結体を作製する場合に添加されるものである。上記の希土類元素の化合物は、周期律表 I I a 族、I I I b 族元素および遷移金属元素の化合物と併用した場合、液相生成温度を低下させ、緻密化を促進するとともに強度を向上させる働きをする。なお、周期律表 I I a 族の元素とは、B e、M g、C a、S rなどをいい、I I I b 族の元素とは、B、A l、G aなどをいい、遷移金属元素とは、F e、T i、Z rなどをいう。

気孔率の高い多孔体を作製する観点からは、これらの元素の化合物の添加率は少ないほうが好ましい。その添加率は、各元素の酸化物換算で5体積%以下が適しており、2体積%以下とするのが望ましく、さらにより好ましくは1体積%以下である。

一方、周期律表 I I a、I I I b 族元素および遷移金属元素の化合物の添加によって、より低温領域から液相が生成するため、粒成長も低温領域から生じる。これは、液相に溶解した S i、N₂の再析出によって粒成長が起こり、粒成長開始温度が低下するためと考えられる。このため、I I a、I I I b 族元素および遷移金属元素の化合物を添加した場合には、低温で高強度多孔体を得ることができ、

製造コストの面で有利となる。また、このような低温領域の粒成長は微細な結晶粒子を生成する傾向があるため、細孔径の小さな多孔体を作製することができる。

5 これら I I a、I I I b 族元素および遷移金属元素の化合物の添加率が 5 体積 % を超える場合には、低温領域から緻密化効果が大きいいため、柱状粒成長を生じる前に緻密化してしまい、多孔体の気孔率が低下するほか、耐酸化性が低下するという問題がある。

10 なお、遷移金属の中でも、特に T i などの I V a 族元素の化合物を添加した場合には、その化合物が 1 6 0 0 °C 以上の高温で β -S i₃N₄ と反応し、結晶粒同士の結合力を増加させることができ、高強度の多孔体が得られる。

15 原材料として用いられる S i₃N₄ 粉末は、 α -S i₃N₄ を主成分とするものが一般的であるが、原材料として β -S i₃N₄、非晶質の窒化ケイ素を用いてもよい。窒化ケイ素粉末の平均粒径は 0. 1 μ m 以上 2 0 μ m 以下とするのが好ましい。窒化ケイ素粉末の平均粒径が 0. 1 μ m 未満では、粉末同士の凝集が激しく起こり、得られる成形体の密度が相対密度で 3 0 % 以上にならず、成形体のハンドリング強度や熱処理後の多孔体の強度が不十分となる。
20 また、窒化ケイ素粉末の平均粒径が 2 0 μ m を超えると、熱処理による焼結性が低下し、多孔体の強度として 8 0 M P a 以上の強度が得られない。

上述の希土類元素の化合物や周期律表 I I a 族、I I I

b 族元素および遷移金属元素の化合物は、酸化物粉末として添加するのが最も一般的であるが、水酸化物やアルコキシドなどのように、分解して水酸化物や酸化物の粉末を生成する化合物として添加することも可能である。また、これらの化合物を窒化物粉末等の形態で添加することも可能である。

これらの粉末は、ボールミル法などの所定の方法を用いて混合した後、成形される。成形方法についても、金型プレスやCIP（冷間静水圧成形）法などの所定の方法を用いることができる。成形密度は、粉末の特性や目的とする多孔体の気孔率によって異なる。

柱状粒子の成長を促進させるとともに、高い気孔率を得るためには、成形密度は低いほうが好ましい。ところが、成形体のハンドリングに必要な強度の確保や熱処理後の多孔体の強度を高くするためには、ある一定レベル以上の成形密度で成形体を作製する必要がある。市販の α -Si₃N₄粉末を用いた場合には、理論密度の30～60%とするのが望ましく、35～50%に設定することがより望ましい。なお、希土類元素の化合物のみを添加する場合には、成形密度が相対密度で30%未満では熱処理後の気孔率が30%以上になるが、気孔径も大きくなり、柱状晶が形成されても曲げ強度の高い多孔体を得られない。一方、成形密度が相対密度で60%を超えると、多孔体において十分高い曲げ強度を得ることができるが、気孔率が30%未満

となり、気孔径も小さくなる。

得られた成形体は、熱分解などによって成形助剤（樹脂など）を除いた後、窒素含有雰囲気中で1500℃以上の温度で熱処理される。この熱処理によって β -Si₃N₄への転移（ α 型粉末を用いた場合）や粒成長（柱状化）が進み、主として β -Si₃N₄柱状粒子からなる多孔体に変化する。熱処理温度は、添加物の組成や原料粉末の粒径、目的とする多孔体の平均細孔径、気孔率によって異なる。

たとえば、Y₂O₃などの希土類元素の化合物のみを添加する場合には、1700℃以上の高温領域で熱処理する必要がある。この場合、より高温で熱処理を行なっても緻密化があまり進行しないため、細孔径が非常に大きくなるような温度領域で熱処理することも可能である。これに対し、希土類元素の化合物に加えて、周期律表IIa、IIIIb族元素および遷移金属元素の化合物を添加した場合には、前述のように、低温領域から液相が生成し、この液相に溶解したSi₃N₄が柱状の β 型粒子として析出するため、低温領域の熱処理でも高強度の多孔体を作製することができる。しかし、高温で熱処理する場合には、緻密化が進行するため、多孔体の作製方法としては不適切である。このようなIIa、IIIIb族元素および遷移金属元素の化合物の添加率が高いほど緻密化が促進されやすく、気孔率も小さくなりやすい。

したがって、IIa、IIIIb族元素および遷移金属元

素の化合物の添加量が 0 体積 % を超え、1 体積 % 以下では 1 6 0 0 ~ 1 9 0 0 °C、その化合物の添加量が 1 体積 % を超え、2 体積 % 以下では 1 6 0 0 ~ 1 8 5 0 °C、その添加量が 2 体積 % を超え、5 体積 % 以下では 1 5 0 0 ~ 1 7 0 0 °C の範囲内の温度が成形体の熱処理温度として好ましい。通常、成形体の熱処理温度が 1 5 0 0 °C 未満では粒成長が十分ではない。

また、窒化ケイ素は高温では分解圧が高くなるため、熱処理温度によって窒素分圧を大きくする必要がある。熱処理の雰囲気としては、窒素を含む非活性雰囲気であればよく、アルゴン (Ar) などの混合雰囲気でもよい。周期律表 I I a、I I I b 族元素の化合物を添加しない場合には、1 7 0 0 °C 以上の温度が必要であるが、2 1 0 0 °C を超える熱処理は、粒成長が著しく、気孔径の大きな多孔体の製造には有利であるが、気孔率を 3 0 % 以上、かつ曲げ強度を室温で 8 0 M P a 以上、温度 1 0 0 0 °C で 5 0 M P a 以上の本発明の範囲内に制御するためには、窒素分圧を数百気圧以上にしなければならず、装置面でコストが高くなる問題がある。また、2 1 0 0 °C を超える熱処理を行なうと、多孔体の曲げ強度も低下する傾向があるので、用途が限られる問題も生じる。したがって、熱処理温度は 2 1 0 0 °C 以下が好ましい。

このようにして得られた多孔体は、希土類元素の化合物、周期律表 I I a 族、I I I b 族元素および遷移金属元素の

化合物または Si_3N_4 粉末に由来する Si_3N_4 含有物質から生成した粒界相で $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 柱状結晶粒子を繋いだ構造を有しており、気孔率が高い場合にも高い強度を示す。高い強度を示す原因としては、一般に用いられる Al_2O_3 質多孔体が球状の結晶粒子からなる多結晶の網目構造を有しているのと異なり、本発明の多孔体においては、柱状の結晶粒子が絡み合った構造を有することや、柱状粒子がほとんど欠陥のない単結晶であるため、非常に高い強度（数 GPa）を有することなどと考えられる。

また、この多孔体では、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲内で平均細孔径を原料粉末の粒径と成形体密度によって任意に制御することができる。平均細孔径が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、柱状粒の発達が十分ではなく、そのアスペクト比が 3 未満になる。その結果、気孔率が低下してしまう。また、平均細孔径が $12\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、結晶粒の大きさが長径で $36\text{ }\mu\text{m}$ 以上、短径で $12\text{ }\mu\text{m}$ 以上となり、強度低下を引起こしてしまう。したがって、平均細孔径を上記の範囲内に制御することにより、精密ろ過等の分野においてより高温下で、または負荷のかかる場合などで本発明の多孔体を使用することができる。

柱状粒子となる $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の割合は、 Si_3N_4 全体の 60% 以上が望ましく、さらに 90% 以上となることがより一層望ましい。このように $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の割合を非常に高い値に規定するのは、 Si_3N_4 のもう 1 つの結

晶型である α -Si₃N₄は球形を示し、強度低下の原因となるためである。 β -窒化ケイ素柱状粒が窒化ケイ素粒子全体の60%以上90%未満の場合、その結晶構造は α -窒化ケイ素柱状粒と β -窒化ケイ素柱状粒とが複合した形態をとる。このとき、 β -柱状粒は α 結晶粒の存在している部分同士を連結するので、 β 化率が60%未満のものよりも高い強度を得ることができる。また、このような柱状粒子の成長は緻密化を防止する役割も果たす。Si₃N₄は高い耐酸化性を示すので、高温において、高い負荷が加わる場合でも、窒化ケイ素質セラミックス多孔体は破損することなく用いられ得る。さらに、この発明の窒化ケイ素質セラミックス多孔体は高い強度と低い熱膨張係数を有するので、熱衝撃に対しても優れた特性を有する。

以上、窒化ケイ素質セラミックス多孔体について説明してきたが、高い気孔率と高い強度を兼ね備えることは、本質的には柱状粒子の絡まった構造に起因するものである。そのため、このような柱状粒子の絡まった構造を有する他の材料でも同様の効果を発揮する。たとえば、不純物としてSiと希土類元素の酸化物などの焼結助剤を含む窒化アルミニウムにおいても、このような挙動がみられる。したがって、一般的には気孔率が30%以上のセラミックス多孔体において、アスペクト比が3以上の柱状セラミックス粒子を主成分とすれば、上述のような効果を得ることができる。アスペクト比とは、柱状粒子の長径と短径との比率

をいい、一般的には高いほうが上述の効果に優れ、3未満である場合には高強度化に及ぼす効果が小さい。

また、この窒化ケイ素質セラミックス多孔体の柱状粒は六角柱構造をしている。この場合、その細孔を形成するのは六角柱の側面である。この側面は平面であるので、その表面を触媒となる金属（たとえば白金）で被覆する場合に、表面に均一にその金属を付着することができ、触媒としての性能が上昇することが本発明者らの研究の結果、判明している。

発明を実施するための最良の形態

実施例 1

平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ （比表面積： $11 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）の α 型窒化ケイ素（ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ）を主成分とする窒化ケイ素粉末に平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ （比表面積： $7 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）の酸化イットリウム粉末を添加し、エタノールを溶媒としてボールミルを用いて72時間混合した。酸化イットリウム粉末の添加量は第1表に示される。

このようにして得られた混合粉末を乾燥した後、成形助剤を添加し、 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ の金型を用いて $20 \text{ kg} / \text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体は、いずれの組成においても、厚みが約 15 mm 、相対密度が約 35% であった。なお、相対密度は、重量と寸法の測定から算出した成形体密度を、窒化ケイ素と添加物の加重平均である理論密度で割ることによって求めた。

得られた成形体を第1表に示される条件で熱処理を施すことにより、多孔体を得た。この多孔体から3 mm × 4 mm × 40 mmの大きさのJIS 1601に準拠した三点曲げ試験用試験片を切出した。この試験片を用いて、常温と1000℃における曲げ強度を測定した。また、相対密度から、気孔率を算出した（気孔率（％）＝100－相対密度（％））。さらに、得られた多孔体を用いてX線回折を行なうことにより、X線回折ピーク強度比よりβ化率を求めた。その算出式は以下に示される。

$$(\beta \text{ 化率}) (\%) = \{ A / (A + B) \} \times 100$$

ここで、Aはβ型窒化ケイ素のX線回折ピーク強度を示し、Bはα型窒化ケイ素のX線回折ピーク強度比を示す。

また、走査電子顕微鏡（SEM）を用いて破断面を観察することにより、平均結晶粒径を求めた。平均細孔径に関しては、水銀ポロシメータを用いて測定した。これらの測定結果は第1表に示される。

第1表

No.	添加物 Y ₂ O ₃ (Vol%)	熱 処 理 条 件			多 孔 体 特 性						
		温 度 (°C)	保持 時間 (H)	雰 囲 気 圧 力 (atm)	気孔率 (%)	平 均 細孔径 (μm)	結 晶 粒 径		曲 げ 強 度		β化率 (%)
							長 径 (μm)	短 径 (μm)	常 温 (MPa)	1000°C (MPa)	
1	0	1800	2	4	60	0.5	—	0.5	7	1	30
2	0.5	1800	2	4	45	0.8	1	0.5	80	80	100
3	1	1800	2	4	39	1.5	3	0.8	150	150	100
4	2	1800	2	4	48	1.8	12	0.8	130	100	100
5	4	1800	2	4	48	0.8	15	1.0	120	100	100
6	8	1800	2	4	58	3.5	20	1.5	100	85	100
7	12	1800	2	4	57	3.0	20	1.6	110	70	100
8	20	1800	2	4	55	4.0	18	1.8	100	60	100
9	30	1800	2	4	50	3.0	25	2.0	90	40	100
10	4	1500	2	4	61	0.3	—	0.4	5	0.7	15
11	4	1600	2	4	60	0.4	1.5	0.4	6	0.8	20
12	4	1700	2	4	58	1.0	3	0.5	85	55	70
13	4	1700	2	4	56	2.0	10	0.8	100	80	90
14	4	1800	2	4	55	2.5	15	1.2	120	100	100
15	4	1900	2	10	55	3.5	20	1.5	110	100	100
16	4	2000	2	40	54	8.0	35	2.0	90	80	100
17	4	2100	2	100	54	12.0	50	3.0	80	60	100
18	4	1800	1	4	54	2.5	12	1.2	120	90	100
19	4	1800	5	4	55	3.5	20	1.5	110	90	100
20	4	1800	2	10	57	3.0	20	1.5	110	100	100
21	4	1650	2	4	53	0.8	2.0	0.6	61	38	50
22	4	1700	2	4	52	1.0	2.3	0.7	80	50	60
23	4	2100	10	100	25	13.0	42	3.8	40	32	100
24	2	1700	20	10	28	0.04	0.11	0.04	65	28	75

実施例 2

希土類元素の化合物として、酸化イットリウム粉末の代わりに第 2 表に示される各希土類元素の酸化物粉末を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法で多孔体を作製し、評価した。その結果は第 2 表に示される。この結果から、酸化イットリウム以外の希土類酸化物を用いても同様の窒化ケイ素多孔体が得られることがわかる。

5

第2表

添 加 物		熱 処 理 条 件				多 孔 体 特 性					
A群 化合物	添加率	温 度	保持 時間	雰囲気 圧 力	気孔率	気孔径	結 晶 粒 径		曲 げ 強 度		β化率
							長 径	短 径	常 温	1000℃	
	(Vol%)	(℃)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	(μm)	(μm)	(MPa)	(MPa)	(%)
La ₂ O ₃	4	1800	2	4	50	2.0	18	1.4	130	100	100
CeO ₂	4	1800	2	4	52	2.2	20	1.4	100	80	100
Nd ₂ O ₃	4	1800	2	4	48	2.2	15	1.4	130	90	100
Gd ₂ O ₃	4	1800	2	4	52	2.4	15	1.1	120	80	100
Dy ₂ O ₃	4	1800	2	4	53	2.5	16	1.3	110	90	100
Yb ₂ O ₃	4	1800	2	4	55	2.8	20	1.5	100	80	100
Y ₂ O ₃	4	1800	2	4	55	2.5	15	1.2	120	100	100

実施例 3

5 A 群の添加物として希土類元素の酸化物である酸化イットリウムと、これに加えて B 群の添加化合物として周期律表 I I a 族、I I I b 族および遷移金属元素の化合物である、酸化アルミニウム、酸化マグネシウムおよび酸化チタニウムを添加した以外は、実施例 1 と同様の方法で多孔体を作製し、評価した。その結果は第 3 表に示される。

10 第 3 表から明らかなように、希土類酸化物のみを添加した実施例よりも低温で窒化ケイ素多孔体を作製することが可能であることがわかる。

第3表-1

No.	添 加 物			熱 処 理 条 件			多 孔 体 特 性							
	A群 化合物	添加率 (Vol%)	B群 化合物	添加率 (Vol%)	温 度 (°C)	保持 時間 (H)	雰囲気 圧 力 (atm)	気孔率 (%)	気孔径 (μm)	結 晶 粒 径		曲 げ 強 度		β化率
										長 径 (μm)	短 径 (μm)	常 温 (MPa)	1000°C (MPa)	
1	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0	1800	2	4	55	2.5	15	1.2	120	100	100
2	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0.5	1800	2	4	45	2	15	1.5	150	100	100
3	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	1.2	1800	2	4	28	1.9	15	1.5	170	120	100
4	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	2	1800	2	4	12	1.5	15	1.5	220	150	100
5	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	5	1800	2	4	2	1	12	1.5	540	350	100
6	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	10	1800	2	4	4	1	10	2	350	210	100
7	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0.5	1500	2	1	58	0.5	1.5	0.5	50	40	40
8	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0.5	1600	2	1	54	1.5	7	0.7	80	40	90
9	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0.5	1700	2	4	48	1.8	12	1	120	100	100
10	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0.5	1750	2	4	44	2.2	15	1.2	130	100	100
11	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	0.5	1900	2	10	40	2.5	20	2.2	130	110	100
12	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	2	1700	2	4	35	1	10	1.2	110	80	100

第3表-2

No	添 加 物				熱 処 理 条 件			多 孔 体 特 性						
	A群 化合物	添加率	B群 化合物	添加率	温 度	保持 時間	雰囲気 圧 力	気孔率	気孔径	結 晶 粒 径		曲 げ 強 度		β化率
										長 径	短 径	常 温	1000℃	
	(Vol%)		(Vol%)	(℃)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	(μm)	(μm)	(MPa)	(MPa)	(%)	
13	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	2	1750	2	4	31	1.3	15	1.3	140	80	100
14	Y ₂ O ₃	4	Al ₂ O ₃	5	1700	2	4	20	0.8	10	1.2	160	120	100
15	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1500	2	4	53	0.9	2	0.5	70	50	70
16	Y ₂ O ₃	4	MgO	1.2	1500	2	4	50	1	2.5	0.6	90	60	80
17	Y ₂ O ₃	4	MgO	2	1500	2	4	42	1	3	0.7	100	60	90
18	Y ₂ O ₃	4	MgO	5	1500	2	4	32	0.9	3	0.6	100	50	95
19	Y ₂ O ₄	4	MgO	10	1500	2	4	26	0.8	4	0.8	130	40	100
20	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1600	2	4	50	1.2	10	1.2	100	60	90
21	Y ₂ O ₃	4	MgO	1.2	1600	2	4	42	1.2	10	1	110	70	95
22	Y ₂ O ₃	4	MgO	2	1600	2	4	38	1.2	12	1	120	70	100
23	Y ₂ O ₃	4	MgO	5	1600	2	4	30	1	12	1.3	150	70	100
24	Y ₂ O ₄	4	MgO	10	1600	2	4	15	0.9	15	1.5	200	50	100

第3表-3

No	添加物				熱処理条件			多孔体特性					
	A群化合物	添加率	B群化合物	添加率	温度	保持時間	雰囲気圧力	気孔率	気孔径	結晶粒徑	曲げ強度		β化率
		(Vol%)		(Vol%)	(°C)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	長径	短径	常温	1000°C
25	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1800	2	4	42	1.8	20	1.8	140	100
26	Y ₂ O ₃	4	MgO	1.2	1800	2	4	20	1.2	22	2	210	150
27	Y ₂ O ₃	4	MgO	2	1800	2	4	2	—	25	2	500	300
28	Y ₂ O ₃	4	MgO	5	1800	2	4	1	—	25	2.5	550	300
29	Y ₂ O ₃	4	MgO	10	1800	2	4	1	—	20	2.5	450	270
30	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1400	2	4	55	0.8	1	0.5	40	20
31	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1700	2	4	45	1.5	15	1.6	130	80
32	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1800	2	4	42	1.8	20	1.8	140	100
33	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	1900	2	10	35	2.3	25	2	120	80
34	Y ₂ O ₃	4	MgO	0.5	2000	2	100	35	3	30	2.5	70	40
35	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	0.5	1800	2	4	45	0.6	12	1.0	150	120
36	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	1.2	1800	2	4	42	0.6	10	0.7	200	150

第3表-4

No.	添 加 物				熱 処 理 条 件			多 孔 体 特 性						
	A群 化合物	添加率	B群 化合物	添加率	温 度	保持 時間	雰囲気 圧 力	気孔率	気孔径	結 晶 粒 径		曲 げ 強 度		β化率
										長 径	短 径	常 温	1000℃	
		(Vol%)		(Vol%)	(℃)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	(μm)	(μm)	(MPa)	(MPa)	(%)
37	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	2	1800	2	4	40	0.5	8	0.5	225	170	100
38	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	5	1800	2	4	35	0.5	8	0.5	315	180	100
39	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	10	1800	2	4	28	0.2	4	0.3	421	350	100
40	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	0.5	1600	2	4	52	0.3	7	0.5	72	38	90
41	Y ₂ O ₃	4	TiO ₂	0.5	1700	2	4	50	0.7	8	0.8	180	110	100
42	Y ₂ O ₃	8	Al ₂ O ₃	3.5	1650	10	10	18	0.03	0.09	0.04	79	42	72
43	Y ₂ O ₃	8	Al ₂ O ₃	0.5	2100	20	100	25	12.5	45	13	62	48	100
44	Y ₂ O ₃	8	MgO	4.5	1600	10	10	10	0.01	0.02	0.01	66	18	68
45	Y ₂ O ₃	8	MgO	0.2	2100	15	100	27	15.0	38	5	55	35	100
46	Y ₂ O ₃	8	TiO ₂	4.5	1700	10	10	5	0.04	0.08	0.03	85	41	75
47	Y ₂ O ₃	8	TiO ₂	0.8	2100	20	100	28	12.8	29	8	72	40	100

実施例 4

平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ の窒化アルミニウム粉末に、同じ
粒径の酸化ケイ素粉末（ 20.6 体積％）と酸化イットリ
ウム粉末（ 1.2 体積％）を添加し、エタノールを溶媒と
5 してボールミルを用いて 72 時間混合した。

このようにして得られた混合粉末を乾燥した後、成形助
剤を添加し、 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の金型を用いて $20\text{kg} / \text{cm}^2$
の圧力で成形した。得られた成形体の密度は相対
密度で 37% であった。

10 この成形体を大気中で温度 600°C で 1 時間熱処理して
成形助剤を除去した後、大気圧の窒素中、温度 1700°C
で 1 時間熱処理して多孔体を得た。この多孔体の気孔率、
平均細孔径、結晶粒子の平均アスペクト比は、それぞれ、
 35% 、 $1.6 \mu\text{m}$ 、 4 であった。また、常温と 1000
15 $^\circ\text{C}$ における三点曲げ強度は、それぞれ 90MPa 、 60MPa
であった。

実施例 5

平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ 、 $7.0 \mu\text{m}$ 、 $12.0 \mu\text{m}$ の α
型窒化ケイ素原料粉末を使用して、実施例 1 と同様の方法
20 で酸化イットリウム粉末の含有量が $0.3 \mu\text{m}$ の粉末の場
合、 4 体積％、 $7.0 \mu\text{m}$ および $12.0 \mu\text{m}$ の場合、 5
体積％となるように混合粉末を作製し、第 4 表に示す相対
密度の成形体を作製した。成形体密度は 1 軸成形圧力を 1
 kg / cm^2 以上 $2000\text{kg} / \text{cm}^2$ 以下の範囲で変化

させることにより調整した。得られた成形体の成形助剤を分解した後の熱処理を4気圧の窒素中、温度1800℃で2時間の同一条件で行なったほかは、実施例1と同一の条件で処理、評価した。その評価結果は第4表に示される。

- 5 その結果から、原料粉末の平均粒径および成形体の密度を制御することにより、熱処理後に得られた多孔体の平均細孔径を制御することができることがわかる。

第4表-1

原料粒径		添加物	成形体	热处理条件			特 性						
		Y ₂ O ₃	相对密度	温 度	保持 時間	雰囲気 圧 力	気孔率	平均 細孔径	結晶粒径 長軸	結晶粒径 短軸	曲げ強度 常温	曲げ強度 1000℃	β化率
(μm)		(体積%)	(%)	(℃)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	(μm)	(μm)	(MPa)	(MPa)	(%)
0.3		4	20	1800	2	4	72	1.6	22	1.7	40	35	100
0.3		4	25	1800	2	4	70	1.6	20	1.7	60	50	100
0.3		4	27	1800	2	4	67	1.5	20	1.5	70	50	100
0.3		4	30	1800	2	4	60	1.2	18	1.2	100	80	100
0.3		4	35	1800	2	4	48	0.8	15	1.0	120	100	100
0.3		4	40	1800	2	4	42	0.6	10	0.8	150	130	100
0.3		4	45	1800	2	4	40	0.5	6	0.5	180	150	100
0.3		4	50	1800	2	4	38	0.2	4	0.2	210	180	100
0.3		4	55	1800	2	4	35	0.1	2	0.1	280	230	100
0.3		4	60	1800	2	4	31	0.05	1	0.07	350	280	100
0.3		4	65	1800	2	4	27	0.03	1	0.06	400	350	100
0.3		4	70	1800	2	4	20	0.02	1	0.05	450	400	100
7.0		5	20	1800	2	4	50	5.1	22	2.5	50	40	100
7.0		5	28	1800	2	4	47	3.8	20	2.1	60	50	100

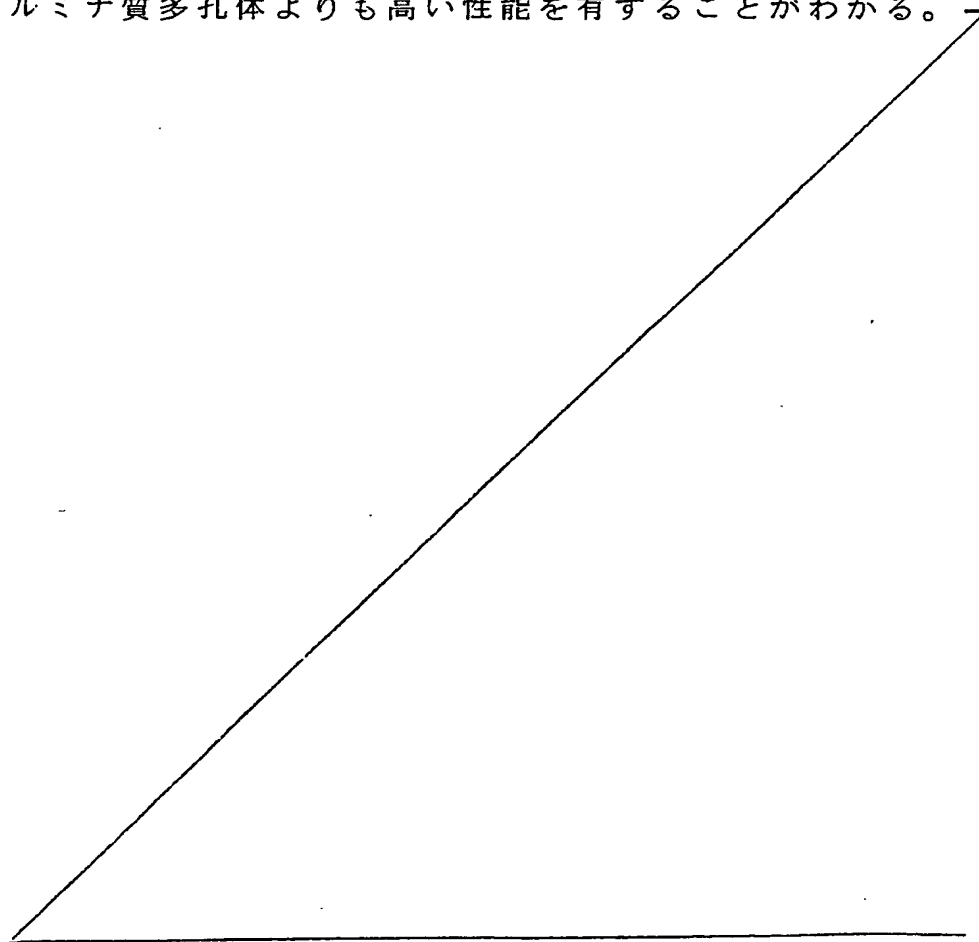
第1表-2

原料粒径	添 加 物	成形体 相对密度	热处理条件			特 性						
			温 度	保持 時間	雰囲気 圧 力	気孔率	平均 細孔径	結晶粒径 長軸	結晶粒径 短軸	曲げ強度 常温	曲げ強度 1000℃	β化率
(μm)	(体積%)	(%)	(℃)	(H)	(atm)	(%)	(μm)	(μm)	(μm)	(MPa)	(MPa)	(%)
7.0	5	30	1800	2	4	43	2.4	18	1.7	88	70	100
7.0	5	40	1800	2	4	40	1.8	15	1.2	130	100	100
7.0	5	50	1800	2	4	38	1.2	14	1.1	210	150	100
7.0	5	60	1800	2	4	32	0.7	12	0.8	220	180	100
7.0	5	65	1800	2	4	19	0.3	10	0.5	250	200	100
12.0	5	20	1800	2	4	60	6	28	3.0	50	30	100
12.0	5	28	1800	2	4	60	4	25	2.5	82	65	100
12.0	5	30	1800	2	4	58	3.5	16	1.8	105	88	100
12.0	5	40	1800	2	4	53	3.1	12	1.7	170	103	100
12.0	5	50	1800	2	4	50	2.0	8	1.4	190	120	100
12.0	5	60	1800	2	4	37	1.5	7	1.3	210	180	100
12.0	5	65	1800	2	4	28	1.2	5	1.1	240	200	100
12.0	5	20	2100	2	100	25	13.2	45	11	43	18	100

実施例 6

本発明の製造方法を用いて作製された平均細孔径が 0.1 ~ 5.0 μm の窒化ケイ素質セラミックス多孔体を $\phi 25\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の円盤状に加工した。これらの多孔体を用いてイソプロピルアルコール (20℃) および純水 (20℃) の透過実験を行なった。その結果は第 5 表に示される。ここで、比較例として、同じ細孔径を有する α アルミナ質セラミックス多孔体を用いた場合の流量結果を第 5 表に示す。

この結果から、窒化ケイ素質多孔体の液体透過流量はアルミナ質多孔体よりも高い性能を有することがわかる。



第5表

素材	粒径 (μm)	気孔率 (%)	IPA 流量 ($\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$)	純水流量 ($\text{mL}/\text{min}/\text{cm}^2$)
窒化珪素	0.1	45	0.82	1.97
窒化珪素	0.2	48	2.01	4.82
窒化珪素	0.5	60	4.11	9.86
窒化珪素	1.0	60	14.1	33.8
窒化珪素	2.0	55	22.5	54.0
窒化珪素	5.0	50	40.3	96.7
α アルミナ	0.1	40	0.43	1.02
α アルミナ	0.2	40	1.06	2.55
α アルミナ	0.5	40	1.78	4.25
α アルミナ	1.0	40	4.96	11.9
α アルミナ	2.0	40	8.85	21.25
α アルミナ	5.0	40	17.7	42.5

なおIPA(イソプロピルアルコール) 流量および純水流量は、20°C、1.0kg/cm²の加圧時における透過流量である。

産業上の利用可能性

5 以上のように、この発明によれば、気孔率が高く、かつ強度が高いセラミックス多孔体が得られる。この多孔体は高温特性と耐薬品性に優れているので、高温で 사용되는フィルタや腐食性の高い雰囲気中で使用される触媒担体として有用である。

請求の範囲

1. 気孔率が30%以上のセラミックス多孔体において、アスペクト比が3以上の柱状セラミックス粒子を主成分とすることを特徴とする、セラミックス多孔体。

5 2. 平均細孔径が0.05 μm 以上12 μm 以下であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のセラミックス多孔体。

10 3. セラミックスの結晶粒が六角柱状の形態を有することを特徴とする、請求の範囲第1項記載のセラミックス多孔体。

15 4. β 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上であり、希土類元素の化合物を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下含み、気孔率が30%以上である、窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

5. 周期律表IIa族、IIb族元素、遷移金属元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下含む、請求の範囲第4項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

20 6. 常温における曲げ強度が80 MPa以上である、請求の範囲第4項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

7. 温度1000℃における曲げ強度が50 MPa以上である、請求の範囲第4項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

8. β 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が90%以上であり、希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下含み、気孔率が30%以上である、窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

5 9. β 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上であり、気孔率が30%以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法であって、

窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下、添加して混合粉末を準備する工程と、
10

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、

窒素含有雰囲気中で1700℃以上2100℃以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

15 10. 0.1 μm 以上20 μm 以下の範囲内の平均粒径を有する前記窒化ケイ素粉末を用い、前記混合粉末から成形体を作製する工程において、得られた成形体の密度を相対密度で30%以上60%以下の範囲内で制御する、請求の範囲第9項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。
20

11. β 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上であり、気孔率が30%以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法であって、
窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも

1 種、その希土類元素の酸化物換算で 1 体積 % 以上 2 0 体積 % 以下、周期律表 I I a 族、I I I b 族および遷移金属の元素の化合物を少なくとも 1 種、その元素の酸化物換算で 0 体積 % を超え、1 体積 % 以下、添加して混合粉末を準備する工程と、

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、

窒素含有雰囲気中で 1 6 0 0 °C 以上 1 9 0 0 °C 以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

1 2 . β 型窒化ケイ素 6 角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が 6 0 % 以上であり、気孔率が 3 0 % 以上である窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法であって、

窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも 1 種、その希土類元素の酸化物換算で 1 体積 % 以上 2 0 体積 % 以下、周期律表 I I a 族、I I I b 族および遷移金属の元素の化合物を少なくとも 1 種、その元素の酸化物換算で 1 体積 % 以上 2 体積 % 以下、添加して混合粉末を準備する工程と、

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、

窒素含有雰囲気中で 1 6 0 0 °C 以上 1 8 5 0 °C 以下の温度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法。

1 3 . β 型窒化ケイ素 6 角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が 6 0 % 以上であり、気孔率が 3 0 % 以上で

ある窒化ケイ素質セラミックス多孔体の製造方法であって、

窒化ケイ素粉末に希土類元素の化合物粉末を少なくとも
1 種、その希土類元素の酸化物換算で 1 体積 % 以上 20 体
積 % 以下、周期律表 I I a 族、I I I b 族および遷移金属
5 の元素の化合物を少なくとも 1 種、その元素の酸化物換算
で 2 体積 % を超え、5 体積 % 以下、添加して混合粉末を準
備する工程と、

前記混合粉末から成形体を作製する工程と、

窒素含有雰囲気中で 1 5 0 0 °C 以上 1 7 0 0 °C 以下の温
10 度で前記成形体を熱処理する工程とを備えた、窒化ケイ素
質セラミックス多孔体の製造方法。

補正された請求の範囲

[1994年9月16日(16.09.94)国際事務局受理;出願当初の請求の範囲2および3は取り下げられた;出願当初の請求の範囲1は補正された;その他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) 気孔率が30%以上で、かつ平均細孔径が0.05 μm 以上12 μm 以下であるセラミックス多孔体において、アスペクト比が3以上の六角柱状の形態を有するセラミックス結晶粒を主成分とすることを特徴とする、セラミックス多孔体。
2. (削除)
3. (削除)
4. β 型窒化ケイ素六角柱状粒子の窒化ケイ素粒子全体に対する割合が60%以上であり、希土類元素の化合物を少なくとも1種、その希土類元素の酸化物換算で1体積%以上20体積%以下含み、気孔率が30%以上である、窒化ケイ素質セラミックス多孔体。
5. 周期律表IIa族、IIb族元素、遷移金属元素の化合物を少なくとも1種、その各元素の酸化物換算で5体積%以下含む、請求の範囲第4項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。
6. 常温における曲げ強度が80 MPa以上である、請求の範囲第4項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。
7. 温度1000°Cにおける曲げ強度が50 MPa以上である、請求の範囲第4項記載の窒化ケイ素質セラミックス多孔体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C04B38/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ C04B38/00-3/10, C04B35/00-35/84

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A2, 2-089812 (Ibiden Co., Ltd.), March 29, 1990 (29. 03. 90), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 3-281740 (NGK Insulators, Ltd.), December 12, 1991 (12. 12. 91), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 4-37668 (Tonen Corp.), February 7, 1992 (07. 02. 92), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 62-18621 (Etsuro Kato), August 15, 1987 (15. 08. 87), (Family: none)	1-13
Y	JP, 4-285079 (Ibiden Co., Ltd.), October 9, 1992 (09. 10. 92), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 61-53176 (Nippondenso Co., Ltd.), March 17, 1986 (17. 03. 86), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 63-156070 (Kyocera Corp.), June 29, 1988 (29. 06. 88), (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

<ul style="list-style-type: none"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 	<ul style="list-style-type: none"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search July 1, 1994 (01. 07. 94)	Date of mailing of the international search report July 26, 1994 (26. 07. 94)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00803

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A2, 3-170376 (Kyocera Corp.), July 23, 1991 (23. 07. 91), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 4-219374 (Kyocera Corp.), August 10, 1992 (10. 08. 92), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 56-75546 (Toshiba Corp.), June 22, 1981 (22. 06. 81) & US, A, 4332909	1-13
Y	JP, A2, 59-199584 (Toshiba Tungaloy Co., Ltd.), November 12, 1984 (12. 11. 84) & EP, A2, 123292 & DE, C, 3483588	1-13
Y	JP, A2, 4-357170 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), December 10, 1992 (10. 12. 92), (Family: none)	1-13
Y	JP, A2, 1-93469 (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), April 12, 1989 (12. 04. 89), (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁰ C04B38/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁰ C04B38/00-3/10, C04B35/00-35/84

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年

日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A2, 2-089812 (イビデン株式会社), 29. 3月. 1990 (29. 03. 90) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 3-281740 (日本碍子株式会社), 12. 12月. 1991 (12. 12. 91) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 4-37668 (東燃株式会社), 7. 2月. 1992 (07. 02. 92) (ファミリーなし)	1-13

☒ C図の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため
に引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性
がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 07. 94

国際調査報告の発送日

26.07.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中 川 俊 一

34 G 7 3 5 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3417

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー☆	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A2, 62-18621 (加藤悦朗), 15. 8月. 1987 (15. 08. 87) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, 4-285079 (イビデン株式会社), 9. 10月. 1992 (09. 10. 92) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 61-53176 (日本電装株式会社), 17. 3月. 1986 (17. 03. 86) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 63-156070 (京セラ株式会社), 29. 6月. 1988 (29. 06. 88) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 3-170376 (京セラ株式会社), 23. 7月. 1991 (23. 07. 91) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 4-219374 (京セラ株式会社), 10. 8月. 1992 (10. 08. 92) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 56-75546 (東京芝浦電気株式会社), 22. 6月. 1981 (22. 06. 81) & US, A, 4332909	1-13
Y	JP, A2, 59-199584 (東芝シュガロイ株式会社), 12. 11月. 1984 (12. 11. 84) & EP, A2, 123292 & DE, C, 3483588	1-13
Y	JP, A2, 4-357170 (住友電気株式会社), 10. 12月. 1992 (10. 12. 92) (ファミリーなし)	1-13
Y	JP, A2, 1-93469 (株式会社 豊田中央研究所), 12. 4月. 1989 (12. 04. 89) (ファミリーなし)	1-13